

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

明細書

発明の名称： 筆記具用水性インキ組成物

発明の背景

技術分野

本発明は、筆記具用水性インキ組成物に関し、更に詳しくは、非滲み性、書き味及び物性安定性に優れたボールペン用、マーキングペン用、万年筆用等に好適な筆記具用水性インキ組成物に関する。

従来技術

従来、筆記具用水性インキを調製する際、特に低粘度領域 [$50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下：トキメック社製 ELD型粘度計にて測定 (25°C)] で調製する場合、粘度効果による非滲み性を期待できないため、分子量 3000 以下といった低分子界面活性剤のような紙への浸透速度が大きい材料の種類・添加量に制限があった。

しかるに、ボールペンのようなボールとチップホルダー間の金属潤滑性を必要とするような仕様である場合、界面活性剤の添加は必須である。ところが、金属潤滑性を満足させるために十分な量の界面活性剤を加えると、非滲み性が悪化することとなる。

また、金属潤滑性を必要としないマーキングペンのような機構の場合でも、着色剤として使用する染着エマルジョンなどに吸着した乳化剤の影響で筆記描線が滲むなどの問題がある。

更に、インキ粘性を非ニュートン粘性にすることで、非滲み性を改良することが可能であるが、特に、顔料インキの場合、非ニュートン粘性付与剤の種類によっては、描線品位は良いが、高温経時にて顔料沈降による色別れが発生したり、高温経時の顔料沈降性は良好であるが、描線のボテ・線割れが発生し、描線品位が低く、また低分子界面活性剤を添加しても書き味が向上しないなど、全ての品質を同時に満たすことができないという問題がある。

一方、インキボテの発生を抑制し、かつボールの回転によるボール受け座の摩耗を極力防止することにより、良好なインキの吐出性を確保し、多量の筆記を可

能とした水性インキとして、特開平10-195363号公報に、少なくとも着色剤と、水と、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルとを含有したボールペン用水性インキが開示されている。

しかしながら、上記特許公報に記載されているボールペン用水性インキに含有させるポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルは、ボールペンチップのボールの回転によるボール受け座の摩耗を極力防止するために潤滑剤として主に使用されるものであり、書き味、非滲み性及びインキの物性安定性を発揮させるためのものではない。

本発明では、後述するように親水基にアルキレンオキサイド鎖を持ち、平均分子量が3000～20万であるノニオン性高分子界面活性剤を使用するが、これはその作用、物性等が明らかに相違するものである。

発明の概要

本発明は、上記従来技術の問題に鑑み、これを解消しようとするものであり、紙面に直接接触することでインキを吐出する機構を具備した筆記具に使用された場合、長期保管においてもインキ組成が変化することなく、書き味及び非滲み性を著しく向上させた筆記具用水性インキ組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記の従来の問題等について、鋭意研究を行った結果、少なくとも着色剤と水を含有するインキ組成物において、特定物性のノニオン性高分子界面活性剤をインキ組成物中に特定量含有することにより、上記目的の筆記具用水性インキ組成物が得られることを見い出し、本発明を完成するに至ったのである。

すなわち、本発明は、次の(1)～(7)からなる。

- (1) 少なくとも着色剤と水を含有するインキ組成物において、親水基にアルキレンオキサイド鎖を持ち、平均分子量が3000～20万であるノニオン性高分子界面活性剤をインキ組成物中に0.1～30重量%の範囲で含有する筆記具用水性インキ組成物。
- (2) ノニオン性高分子界面活性剤のHLBが8以上又は疊点が50°C以上である上記(1)記載の筆記具用水性インキ組成物。

- (3) ノニオン性高分子界面活性剤がN-ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミンである上記(1)又は(2)記載の筆記具用水性インキ組成物。
- (4) ノニオン性高分子界面活性剤がポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーである上記(1)又は(2)記載の筆記具用水性インキ組成物。
- (5) 上記(1)～(4)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物を使用するボールペン。
- (6) 上記(1)～(4)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物を使用するマーキングペン。
- (7) 上記(1)～(4)の何れか一つに記載の筆記具用水性インキ組成物を使用する万年筆。

本発明によれば、書き味、非滲み性及び経時安定性の全てに優れた水性インキ組成物及びこの優れた効果を有する水性インキ組成物を使用したボールペン、マーキングペン、万年筆が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

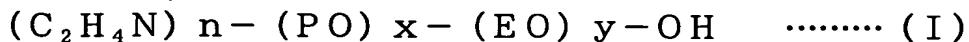
本発明の筆記具用水性インキ組成物は、少なくとも着色剤と水を含有するインキ組成物において、親水基にアルキレンオキサイド鎖を持ち、平均分子量が300～20万であるノニオン性高分子界面活性剤をインキ組成物中に0.1～30重量%の範囲で含有するものであり、ボールペン、マーキングペン、万年筆等の筆記具のインキ収容体に好適に充填されて紙面直接接触型の筆記具用水性インキとして使用されるものである。

本発明に用いられるノニオン性高分子界面活性剤は、ボールペン、マーキングペン、万年筆等の筆記具の書き味、非滲み性、並びに、インキの物性安定性、特に非ニュートン粘性を付与した顔料インキの物性安定性を著しく向上させるものである。

本発明に用いるノニオン性高分子界面活性剤としては、親水基にアルキレンオキサイド鎖を持ち、平均分子量が300～20万であるものであれば、特に限定されないが、好ましくは、N-ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミ

ン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーが望ましい。

特に、下記一般式（I）で示されるN-ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミンの使用が望ましい。



[上記式（I）中、POはプロピレンオキサイド、EOはエチレンオキサイドであり、n, x, yは正の数であり、上記平均分子量1万～20万の範囲で各々の正の数が決定される。]

具体的に用いることができるノニオン性高分子界面活性剤としては、上記一般式（I）で示されるN-ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミンである商品名「ディスコール」（第一工業製薬社製）N-509（平均分子量：2万、HLB：9）、N-512（平均分子量：3万、HLB：12）、N-515（平均分子量：5万、HLB：15）、N-518（平均分子量：8万、HLB：18）、N-520（平均分子量：4万、HLB：20）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン（EOPO）ブロックポリマーである商品名「エパン」（第一工業製薬社製）エパン485（平均分子量：8000、曇点：100°C以上）、エパン680（平均分子量：8750、曇点：100°C以上）、エパン740（平均分子量：3333、曇点：55°C）、エパン750（平均分子量：4000、曇点：70°C）、エパン785（平均分子量：13333、曇点：100°C以上）などが挙げられる。

本発明で用いる上記特性のノニオン性高分子界面活性剤による①書き味、②非滲み性、及び③物性安定性の機能等を以下に詳述する。

① ボールペンの場合、書き味に影響するファクターとして、ボールとチップホルダーとの潤滑性及び紙とボールとの潤滑性が大きく寄与している。通常、ボール・チップホルダー間の潤滑性を期待するので有れば含有量を多くする必要があるが、紙とボールの潤滑性で有ればさほど含有量を必要としない。また、ペン芯を装着したマーキングペンや万年筆の場合、紙とインキ吐出部の潤滑性が大きく寄与するため、ボールペン同様上記界面活性剤の効果が期待できる。紙とボール（またはペン芯など）との潤滑性メカニズムの詳細は定かではないが、分子中のアルキレンオキサイド鎖が水を水和し、その分子が紙面に吐出された際、セル

ロース纖維間の水素結合力を低下させ、紙自身を柔らかくし、ボールとの潤滑性を向上させると推察される。

本発明において、紙とボールとの潤滑性効果は、用いる上記特性のノニオン性高分子界面活性剤のH L B または曇点、並びに、平均分子量に依存する。そのため、本発明で用いるノニオン性高分子界面活性剤のH L B は8以上のものを用いることが好ましく、また、曇点の場合は50°C以上のものを用いることが好ましい。H L B が8未満の界面活性剤を用いた場合、ビヒクル中に溶解が困難となり、効果を十分に発揮できない場合がある。また、曇点が50°C未満の界面活性剤を用いた場合、筆記具が50°C以上に保管された場合、インキ系が破壊される恐れがある。

また、本発明におけるノニオン性高分子界面活性剤の平均分子量は、3000～20万とすることが必要であり、好ましくは、5000～10万とすることが望ましい。

平均分子量が3000未満であると、アルキレンオキサイド鎖が短いため紙への膨潤効果が小さく、また、20万を越えると、インキ粘度が上昇してしまい、ペン体のインキ流出量が少なくなり、好ましくない。

② 本発明に用いるノニオン性高分子界面活性剤は、書き味向上だけでなく、非滲み性を著しく向上させることができる。本発明による水性インキ組成物は、ボールペン、マーキングペン、万年筆等により、紙面に直接接触することで紙にインキを付着するものであるので、紙の纖維をかき分けて筆記するような形式となり、紙の毛管半径を大きくする。そのため、インキ浸透速度は、液滴を噴出することでインキを付着させる紙纖維に外的応力がかからないインキジェット方式のものよりも速くなり、非滲み性に関してはより過酷となる。

本発明において、非滲み性のメカニズムの詳細は明確ではないが、用いるノニオン性高分子界面活性剤の分子内に存在するアルキレンオキサイド鎖が長いため、その部分に水和した水分子の影響で高分子が紙の中に浸透できず、紙面上に存在することとなる。低分子界面活性剤は、その疎水性基部分が高分子界面活性剤の疎水基に吸着能を持ち、高分子界面活性剤はアルキレンオキサイドの影響で紙面に浸透しないので、結果として低分子界面活性剤の紙面への浸透が抑制される

。従って、本発明のノニオン性高分子界面活性剤を含有した水性インキ系では、低分子界面活性剤の含有量を比較的多くすることが可能であり、非滲み性、滑らかな書き味を同時に満たすことが可能となる。

③ 一方、非ニュートン粘性を付与した顔料インキでは、例えば、天然多糖類をインキ中に添加した場合には、経時に顔料が沈降する。本発明のノニオン性高分子界面活性剤を含有した場合、高温経時においても顔料沈降を発生することなく物的にも安定する。そのメカニズムの詳細は明らかではないが、天然多糖類の水酸基とノニオン性高分子界面活性剤のアルキレンオキサイド鎖がネットワーク構造を構築し、また、ノニオン性高分子界面活性剤は、顔料に対する吸着能があるため、顔料を含めた形での強固なネットワーク構造が作られると予測される。また、着色剤が染料の場合でも同様で、ノニオン性高分子界面活性剤と非ニュートン性付与剤との強固なネットワークが形成されて物性安定化が図れる。

本発明に用いる上記特性を有するノニオン性高分子界面活性剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、0.1～30重量%（以下、単に「%」という）とすることが必要であり、好ましくは、0.5～15%とすることが望ましい。

この含有量が0.1%未満であると、書き味向上が図れず、また、30%を越えると、ニュートン粘性インキの場合、粘度が高くなり目標粘度に設定できず、非ニュートン粘性インキの場合、目標粘度に設定する際、非ニュートン粘性付与剤の含有量を制限する必要があり、結果としてネットワーク構造が強固なものにならず、顔料沈降等の問題が発生することになる。

本発明に用いる着色剤としては、特に制限はないが、従来水性インキ組成物に慣用されている無機系及び有機系顔料、水溶性染料又は低濃度で水に溶解する油溶性染料の中から選択される任意のものを使用することができる。

無機系顔料としては、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、金属粉などが挙げられ、また、有機系顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料などが挙げられる。

具体的には、フタロシアニンブルー（C.I. 74160）、フタロシアニン

グリーン（C. I. 74260）、ハンザイエロー3G（C. I. 11670）、ジスアゾエローGR（C. I. 21100）、ナフトールレッド（C. I. トレッド12390）、パーマネンレッド4R（C. I. 12335）、ブリリアントカーミン6B（C. I. 15850）、キナクリドンレッド（C. I. 46500）などが使用できる。

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料のいずれも用いることができる。

用いることができる直接染料としては、例えば、C. I. ダイレクトブラック17、同19同22、同32、同38、同51、同71、C. I. ダイレクトエロー4、同26、同44、同50、C. I. ダイレクトレッド1、同4、同23、同31、同37、同39、同75、同80、同81、同83、同225、同226、同227、C. I. ダイレクトブルー1、同15、同71、同86、同106、同119等が挙げられる。

用いることができる酸性染料としては、例えば、C. I. アシッドブラック1、同2、同24、同26、同31、同52、同107、同109、同110、同119、同154、C. I. アシッドエロー7、同17、同19、同23、同25、同29、同38、同42、同49、同61、同72、同78、同110、同141、同127、同135、同142、C. I. アシッドレッド8、同9、同14、同18同26、同27、同35、同37、同51、同52、同57、同82、同87、同92、同94、同111、同129、同131、同138、同186、同249、同254、同265、同276、C. I. アシッドバイオレッド15、同17、C. I. アシッドブルー1、同7、同9、同15、同22、同23、同25同40、同41、同43、同62、同78、同83、同90、同93、同103同112、同113、同158、C. I. アシッドグリーン3、同9、同16、同25、同27等が挙げられる。

食用染料は、その大部分が直接染料又は酸性染料に含まれるが、含まれないものの一例としては、C. I. フードエロー3が挙げられる。

用いることができる塩基性染料としては、例えば、C. I. ベーシックエロー1、同2、同21、C. I. ベーシックオレンジ2、同14、同32、C. I.

ベーシックレッド1、同2、同9、同14、C. I. ベーシックバイオレット1
、同3、同7、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックブラウン1
2、C. I. ベーシックブラック2、同8等が挙げられる。

油溶性染料としては、例えば、バリファーストブラック1802、バリファーストブラック1807、バリファーストバイオレット1701、バリファーストバイオレット1702、バリファーストブルー1603、バリファーストブルー1605、バリファーストブルー1601、バリファーストレッド1308、バリファーストレッド1320、バリファーストレッド1355、バリファーストレッド1360、バリファーストイエロー1101、バリファーストイエロー1105、バリファーストグリーン1501、ニグロシンベースEXBP、ニグロシンベースEX、BASE OF BASIC DYES ROB-B、BASE OF BASIC DYES RO6G-B、BASE OF BASIC DYES VB-B、BASE OF BASIC DYES VPB-B、BASE OF BASIC DYES MVB-3（以上、オリエント化学工業社製）、アイゼンスピロンブラック GMH-スペシャル、アイゼンスピロンバイオレット C-RH、アイゼンスピロンブルー GNH、アイゼンスピロンブルー 2BNH、アイゼンスピロンブルー C-RH、アイゼンスピロンレッド C-GH、アイゼンスピロンレッド C-BH、アイゼンスピロンイエロー C-GNH、アイゼンスピロンイエロー C-2GH、S. P. T レッド522、S. P. T ブルー111、S. P. T ブルー GLSHスペシャル、S. P. T レッド533、S. P. T オレンジ6、S. B. N バイオレット510、S. B. N イエロー510、S. B. N イエロー530（以上、保土谷化学工業社製）等が挙げられる。

これらの油溶性染料を用いる場合は、ビヒクル中に有機溶剤を溶解させることで染料の溶解性を向上させることが可能となる。

これらの着色剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの着色剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、0.05～30%、好ましくは、1～15%の範囲とすることが望ましい。

着色剤の含有量が0.05%未満では、着色が弱くなり、紙に書いた時の色相が分からなくなってしまうので、好ましくなく、また、30%を越えると、長期に保存した場合、顔料が凝集してしまったり、染料が析出したりしてペン先に詰まり、筆記不良を起こすこととなり、好ましくない。

本発明に用いる水としては、精製水、蒸留水、イオン交換水、純水、海洋深層水等を用いることができ、その含有量は、インキ組成物全量に対して、30~90%の範囲内で調整される。

本発明の水性インキ組成物は、上記各成分を含有すると共に、インキ種（ゲルインキ系、低粘度インキ系など）、筆記具（ボールペン、マーキングペン、万年筆等）の用途により、更に、これらの用途に通常用いる各種成分（任意成分）、例えば、保湿剤、潤滑剤、防腐剤、pH調節剤、樹脂エマルジョン、腐食抑制剤、増粘剤等を必要に応じて含有することができる。

ペン先の乾燥を防ぐための保湿剤として、水溶性有機溶剤を用いることができる。水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの水溶性多価アルコール類やエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）などのセロソルブ類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（エチルカルビトール）などのカルビトール類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類などが挙げられる。また、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリンなどの誘導体は、その保湿効果より有機溶剤と同様な効果を得る目的でインキ中に含有させることができる。

これらの水溶性有機溶剤の含有量は、インキ組成物全量に対して、通常40%以下、好ましくは5~40%の範囲とする。水溶性有機溶剤の含有量が40%を越えると、描線が乾きづらくなり、好ましくない。

潤滑剤としては、例えば、リノール酸カリウム、リシノール酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩、その他、以下に示すノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の各界面活性剤を挙げることが

できる。

用いることができるノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、多価アルコールの高級脂肪酸エステル及びその誘導体、糖の高級脂肪酸エステルなどが挙げられ、具体的には、グリセリンの脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペントエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物などが挙げられる。なお、これらのノニオン系界面活性剤は、本発明で用いる上記特性のノニオン性高分子界面活性剤とは、その作用等が相違し、区別化されるものである。

アニオン系界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸アミドのアルキル化スルfonyl酸塩、アルキルアリルスルfonyl酸塩等が挙げられ、具体的には、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシルメチルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などが挙げられる。

これらの潤滑剤の含有量は、特に、低粘度インキ (10 mPa·s程度) の場合は、非滲み性の観点から、インキ組成物全量に対して 0.01~2.0% が好ましく、より好ましくは、0.05~1.5%、特に好ましくは 0.1~1.2% である。なお、非ニュートン粘性で 100~400 mPa·s (せん断速度 3~84 s⁻¹の場合) の際は、その粘度効果より含有量を制限しなくともよい。

防腐剤としては、例えば、フェノール、イソプロピルメチルフェノール、ベン

タクロロフェノールナトリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、2-ピリヂンチオール-1-オキサイドナトリウム塩、1, 2-ベンズイソチアゾン-3-オン、5-クロル-2-メチル-4-イソチアゾン-3-オン、2, 4-チアゾリンベンズイミダゾール、パラオキシ安息香酸エステルなどが挙げられる。

pH調節剤としては、アミンまたは塩基、例えば、アミノトリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物の無機アルカリ剤、アンモニアなどが挙げられる。

樹脂エマルジョンは、アルカリ増粘型も含むものであるが、粘度調整剤や顔料分散剤または耐水性付与剤として含有させるものである。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリカーボネイト、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート、ベンゾグアナミン樹脂、スチレン・アクリロトリル共重合体、アクリル・メチルメタクリレート・スチレン共重合体、アクリル酸アルキルエステル共重合物、アクリロニトリル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、スチレン・メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、スチレン・アクリロニトリル・メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、メタクリル酸アルキルエステル・アクリル酸アルキルエステル共重合物、アクリル酸・メタクリル酸・アクリル酸アルキルエステル共重合物、塩化ビニリデン・アクリル酸アルキルエステル共重合物などが挙げられる。

増粘剤は、有機系増粘剤と無機系増粘剤に大別されるが、有機系増粘剤としては、例えば、アクリル系合成高分子、天然ガム、セルロース、多糖類が使用できる。具体的には、アラビアガム、トラガカントガム、グアーガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、カラギーナン、ゼラチン、カゼイン、キサンタンガム、サクシノグリカン、アルカララン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプングリコール酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリ

ル酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキサイド、酢酸ビニルとポリビニルピロリドンの共重合体、架橋型アクリル酸重合体、スチレンアクリル酸共重合体の塩などが挙げられる。

無機系増粘剤としては、例えば、スマクタイト、ベントナイト、ケイソウ土等の粘土類、二酸化珪素等の微小粒子等が挙げられる。

これらの増粘剤の含有量は、インキの粘度値により適宜増減される。

腐食抑制剤としては、例えば、トリルトリアゾール、ベンゾトリアゾール及びその誘導体、リン酸オクチル、チオリン酸ジオクチル等の脂肪酸リン誘導体、イミダゾール、ベンゾイミダゾール及びその誘導体、2-メルカプトベンゾチアゾール、オクチルメタンスルホン酸、ジシクロヘキシルアンモニウム・ナイトライト、ジイソプロピルアンモニウム・ナイトライト、プロパルギルアルコール、ジアルキルチオ尿素などが挙げられる。

本発明の水性インキ組成物のpHに関しては、筆記具（ペン体）仕様により異なる。

すなわち、マーキングペンのような場合、アルカリ溶解型の添加剤を使用する場合を除いて、特に調整する必要はない。これに対して、ペン先に金属材質を用いているボールペンや万年筆のような仕様の場合には、インキ組成物のpHを7～10の範囲に調整することが好ましい（測定温度：25°C、測定機器：ホリバ社製pHメーター）。

pHを上記範囲（7～10）に調整するのは、金属ボールペンチップの防錆と共に、顔料の分散に使用する分散剤の凝集や着色剤として使用する酸性染料の未溶解を防ぐためである。

ボールペンの場合は、通常、ボールペンチップはボールとホルダーにより構成されており、少なくとこれら的一部が金属で構成されている場合には、錆に対する配慮が必要であり、本発明のような水性インキの場合は、防錆対策は必須条件となる。例えば、ボールペンチップ材料として一般的なタンクステンカーバイトを用いる場合には、上記範囲（7～10）内であれば、コバルトやタンクステンの溶出による筆記性能への悪影響が生じないので好ましい。

また、万年筆のような機構では、錆びやすい金属片を用いる場合、防錆対策が

必要となるが、プラスチック片を用いる場合は、防錆対策のためのpH調整の必要はない。

本発明の水性インキ組成物の粘度は、幅広い領域で用いることができる。ニュートン粘性インキ粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のような低粘度インキの場合は、非滲み性、書き味に優れた効果を発揮する。

また、粘度が $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度のインキに関しても、上記低粘度インキと同様な効果が期待できる。更に、非ニュートン粘性インキで剪断速度 3.84 s^{-1} におけるインキ粘度が $100 \sim 4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度の場合、非ニュートン性付与剤と高分子界面活性剤と強固なネットワーク構造を構築し、物性安定性を図ることができる。

本発明の水性インキ組成物の表面張力は、 $16 \sim 45 \text{ mN/m}$ （測定温度： 25°C 、測定機器：協和界面科学社製、表面張力測定器）の範囲でインキの粘度、筆記具種等を勘案して適宜設定することが好ましい。

例えば、本発明の水性インキ組成物の粘度を $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）程度の低粘度インキとして、後述する直留直液方式の筆記具に使用する場合には、ペン体の品質を維持するために、インキの表面張力を $35 \sim 45 \text{ mN/mm}$ に調整されることが好ましく、より好ましくは、 $37 \sim 42 \text{ mN/m}$ 、特に好ましくは $38 \sim 40 \text{ mN/m}$ とする。また、同様の粘度で後記する中綿方式の筆記具に使用する場合は、ペン体の品質を維持するためにインキの表面張力は $25 \sim 40 \text{ mN/m}$ に調整されることが好ましく、より好ましくは $27 \sim 38 \text{ mN/m}$ 、特に好ましくは $30 \sim 36 \text{ mN/m}$ とする。

以上の各方式の筆記具において、インキの表面張力がそれそれ上記の好ましい範囲を下回ると（各範囲の最小値未満であると）、筆記描線が滲みやすくなったり、ペン体品質に悪影響（直流・吹き出し等）を生じることがあり、それそれ上記の好ましい範囲（各範囲の最大値）を越えると、ペンの書き味や流量安定性が低下することがある。

一方、本発明の水性インキ組成物において、擬塑性を付加させ、せん断速度 3.84 s^{-1} における粘度が $100 \sim 4000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）程度の中粘度インキとする場合、またはニュートン粘性インキで粘度が $10 \sim 100 \text{ mPa}$

・ s (25°C) の場合には、表面張力を16~38mN/mの範囲となるように調整することが好ましく、より好ましくは17~35mN/m、特に好ましくは20~33mN/mとすることが望ましい。

表面張力が16mN/m未満では、直流現象を起こしやすく、また、顔料の沈降や凝集を起こしやすくなってしまう。一方、38mN/mを越えると、ボテ現象や、線割れ現象を起こしやすく、更に保存環境や筆記状態によってインキ流出量が不安定になり、描線の濃度や幅にバラツキを生じやすくなってしまうことがある。

このように構成される本発明の水性インキ組成物は、各種筆記具に用いられる。すなわち、上記各種成分（着色剤、水、ノニオン性高分子界面活性剤、各種任意成分等）からなる構成される水性インキ組成物を充填したインキ収容管に、ステンレス、真鍮及び洋白のような金属材質からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる材質のチップホルダー及び超硬合金、ジルコニア、炭化珪素、ステンレス鋼球からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる材質のボールを有するペン先を具備するボールペン、または、合成繊維を円筒形に収束形成したペン芯を具備するマーキングペン、またはペン先に金属片、プラスチック片を具備し、金属間、プラスチック間の毛細管力によりインキを誘導する万年筆等に用いることができる。

本発明の水性インキ組成物が使用される筆記具の構造としては、例えば、中綿方式筆記具、または、筆記具にインキを直接貯蔵する直液方式筆記具等が挙げられる。

上記中綿方式、直液方式の筆記具のうち、中綿方式の筆記具としては、上述の本発明の水性インキ組成物を吸収させた中綿を収容した軸筒、その中綿に接続される繊維束等からなる中継芯、ボールとチップホルダーからなるペン先などから構成される中綿式ボールペン、インキ吸収中綿と合成繊維を円筒形に収束形成したペン芯からなる中綿式マーキングペンなどが挙げられる。

また、直液方式の筆記具には、2種類あり、インキを直接貯溜するインキタンク、該インキタンク内の空気が温度上昇などによって膨張した場合インキタンクから押し出されるインキをペン先（またはペン芯）や空気孔からボタ落ちさせな

いために一時的に保留するインキ保留体、ボール、チップホルダーからなるベン先または合成纖維を円筒形に収束形成したベン芯、金属・プラスチック片をベン先とする万年筆ベン先などから構成されるもの（以下、「直留方式」と称す）と、インキを直接貯留するチューブ、ボール、チップホルダーからなるベン先または合成纖維を円筒形に収束形成したベン芯、金属・プラスチック片をベン先とする万年筆ベン先などから構成されるもの（以下、「貯留方式」と称す）が挙げられる。

以上に示した筆記具は、本発明の水性インキ組成物の粘度領域により区別して用いることができる。例えば、インキ粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のものは、中綿方式および直留直液方式に好適に用いられる。また、せん断速度 3.84 s^{-1} におけるインキ粘度が $100 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度のもの、またはニュートン粘性で粘度が $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のインキは、貯留直液方式筆記具に使用される。

このように構成される本発明の水性インキ組成物では、上記特性のノニオン性高分子界面活性剤をインキ組成物中に $0.1 \sim 30\%$ 含有することで、書き味、非滲み性、経時安定性の全てに関して満足した品質を得ることができる。そのメカニズムは上述の如く、書き味に関しては、アルキレンオキサイド鎖に水和した水が紙面を膨潤することで向上し、非滲み性に関しては低分子界面活性剤がノニオン性高分子活性剤に吸着することで、紙面への選択浸透を防ぎ、非ニュートン粘性顔料インキでの経時顔料沈降性に関しては、非ニュートン性付与剤とアルキレンオキサイド鎖が強固なネットワークを形成することにより優れた物性安定性を発揮することができる。

また、本発明の筆記具（ボールペン、マーキングペン、万年筆）は、本発明の水性インキ組成物を使用するので、非滲み性、書き味及び物性安定性に優れている。

実施例

次に、本発明を実施例及び比較例によって、更に具体的に説明するが、本発明は、下記実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例等に

おける配合単位は、重量%であり、全量100重量%である。

(実施例1)

下記の各成分を3時間混合・攪拌後、サンドミルにて5時間分散し、黒色の水性ボールペン用顔料インキを調製した。

着色剤：カーボンブラック MA-100 (三菱化学社製)	8.0
ノニオン性高分子界面活性剤：ディスコールN-509 (平均分子量：2万、HLB：9、第一工業製薬社製)	2.0
溶剤：グリセリン	10.0
プロピレングリコール	10.0
pH調整剤：トリエタノールアミン	2.0
アミノメチルプロパノール	0.2
潤滑剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル (プライサーフA-219B、第一工業製薬社製)	0.1
防錆剤：ベンゾトリアゾール	0.3
防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼネカ製：Proxel BDN)	0.1
精製水	残部

(比較例1)

上記実施例1のノニオン性高分子界面活性剤を同量のスチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩にする以外は、上記実施例1と同様の方法で黒色水性ボールペン用インキを調製した。

(実施例2)

下記の配合組成に従い、3時間混合・攪拌し、水性マーキングペン用蛍光緑色インキを調製した。

着色剤：NWK3902グリーントナー (日本蛍光社製)	50.0
溶剤：グリセリン	10.0
保湿剤：尿素	10.0
ノニオン性高分子界面活性剤：ディスコールN-518 (平均分子量：8万、HLB：18、第一工業製薬社製)	0.5

防腐剤：バイオエース (イソチアゾリン系防腐剤、ケイアイ化成社製)	0.3
精製水：	残部
(比較例2)	
上記実施例2のノニオン性高分子界面活性剤を同量の精製水にする以外は、上記実施例2と同様の方法で蛍光緑色水性マーキングペン用インキを調製した。	
(実施例3)	
下記の配合組成に従い、実施例1と同様の方法で、非ニュートン粘性赤色水性ボールペン用顔料インキを調製した。	
着色剤：ナフトールレッド (住友化学社製：スミトーンスカーレット)	6.0
溶剤：グリセリン	4.0
溶剤：エチレングリコール	20.0
分散剤：スチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩	3.0
ノニオン性高分子界面活性剤：ディスコールN-518 (平均分子量：8万、HLB：18、第一工業製薬社製)	2.0
潤滑剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル (RS-410、東邦化学社製、以下同様)	1.0
pH調整剤：アミノメチルプロパノール	0.5
増粘剤：キサンタンガム	0.3
防腐剤：1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼネカ製：Proxel BDN)	0.1
防錆剤：ベンゾトリアゾール	0.3
精製水：	残部
(比較例3)	

上記実施例3のノニオン性高分子界面活性剤を同量の精製水にする以外は、上記実施例3と同様の方法で非ニュートン粘性赤色水性ボールペン用顔料インキを調製した。

(実施例4)

下記の各成分を3時間混合・攪拌後、水性万年筆用黒色染料インキを調製した。

着色剤：ウォーターブラック 187 LM (黒色染料インキ、オリエント化学社製)	5.0
ノニオン性高分子界面活性剤：ディスコールN-509 (平均分子量：2万、HLB：9、第一工業製薬社製)	2.0
溶剤：グリセリン	10.0
溶剤：ジエチレングリコール	10.0
潤滑剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル	0.1
pH調整剤：トリエタノールアミン	2.0
防腐剤：1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼネカ製：Proxel BDN)	0.1
防錆剤：ベンゾトリアゾール	0.3
精製水：	残部
(比較例4)	

上記実施例4のノニオン性高分子界面活性剤を同量の精製水にする以外は、上記実施例4と同様の方法で水性万年筆用黒色染料インキを調製した。

(実施例5)

下記の各成分を3時間混合・攪拌後、サンドミルにて5時間分散し、黒色の水性ボールペン用顔料インキを調製した。

着色剤：カーボンブラック MA-100 (三菱化学社製)	8.0
ノニオン性高分子界面活性剤：エパン785 (平均分子量：13333、疊点：100°C以上、第一工業製薬社製)	1.5
溶剤：グリセリン	10.0
プロピレングリコール	10.0
pH調整剤：トリエタノールアミン	2.0
アミノメチルプロパノール	0.2
潤滑剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル (ブライサーフA-219B、第一工業製薬社製)	0.1

防錆剤：ベンゾトリアゾール	0.3
防腐剤：1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼネカ製：Proxel BDN)	0.1
精製水	残部
(比較例5)	

上記実施例5のノニオン性高分子界面活性剤を同量のスチレンアクリル樹脂にする以外は、上記実施例5と同様の方法で黒色水性ボールペン用インキを調製した。

(実施例6)

下記の配合組成に従い、3時間混合・攪拌し、水性マーキングペン用蛍光緑色インキを調製した。

着色剤：NKW3902グリーントナー（日本蛍光社製）	50.0
ノニオン性高分子界面活性剤：エパン740 (平均分子量：3333、疊点：55°C、第一工業製薬社製)	0.5
溶剤：グリセリン	10.0
保湿剤：尿素	10.0
防腐剤：バイオエース (イソチアゾリン系防腐剤、ケイアイ化成社製)	0.3
精製水：	残部

(比較例6)

上記実施例6のノニオン性高分子界面活性剤を同量の精製水にする以外は、上記実施例6と同様の方法で蛍光緑色水性マーキングペン用インキを調製した。

(実施例7)

下記の配合組成に従い、実施例5と同様の方法で、非ニュートン粘性赤色水性ボールペン用顔料インキを調製した。

着色剤：ナフトールレッド (住友化学社製：スマートーンスカーレット)	6.0
ノニオン性高分子界面活性剤：エパン485 (平均分子量：8000、疊点：100°C以上、第一工業製薬社製)	2.0

溶剤：グリセリン	4. 0
溶剤：プロピレングリコール	20. 0
分散剤：スチレンアクリル酸樹脂アンモニウム塩	3. 0
潤滑剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル (R S - 410、東邦化学社製、以下同様)	1. 0
pH調整剤：アミノメチルプロパノール	0. 5
増粘剤：キサンタンガム	0. 3
防腐剤：1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼネカ製：Proxel BDN)	0. 1
防錆剤：ベンゾトリアゾール	0. 3
精製水：	残 部
（比較例7）	

上記実施例7のノニオン性高分子界面活性剤をエパン410（平均分子量：1333、疊点：35°C、第一工業製薬社製）にする以外は、上記実施例7と同様の方法で非ニュートン粘性赤色水性ボールペン用顔料インキを調製した。

（実施例8）

下記の各成分を3時間混合・攪拌後、水性万年筆用黒色染料インキを調製した。

着色剤：ウォーターブラック187LM (黒色染料トナー、オリエント化学社製)	5. 0
ノニオン性高分子界面活性剤：エパン680 (平均分子量：8750、疊点：100°C以上、第一工業製薬社製)	1. 0
溶剤：グリセリン	10. 0
溶剤：ジエチレングリコール	10. 0
潤滑剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル (プライサーフA-219B、第一工業製薬社製)	0. 1
pH調整剤：トリエタノールアミン	2. 0
防腐剤：1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (ゼネカ製：Proxel BDN)	0. 1

防錆剤：ベンゾトリアゾール

0.3

精製水：

残部

(比較例8)

上記実施例8のノニオン性高分子界面活性剤を同量のエパン720(平均分子量:2500、疊点:25°C、第一工業製薬社製)に変更する以外は、上記実施例8と同様の方法で水性万年筆用 色染料インキを調製した。

上記で得られた実施例1~8及び比較例1~8の各水性インキ組成物のインキpH、インキ表面張力、インキ粘度を下記の各方法で測定した。これらの結果を下記表1に示す。

(インキpHの測定方法)

ホリバ社製のpHメーター(測定温度25°C)で測定した。

(インキ表面張力の測定)

協和界面科学社製の表面張力測定器(測定温度25°C)で測定した。

(インキ粘度の測定)

トキメック社製のELD型粘度計(測定温度25°C)で測定した。

また、得られた各実施例及び比較例の水性インキ組成物は、以下の仕様の各筆記具①~④に夫々充填し、組み立てた。

①直液直留方式ボールペン(ボール径Φ0.7mm)

実施例1と5、比較例1と5

②中綿方式マーキングペン

実施例2と6、比較例2と6

③直液貯留方式ボールペン(ボール径Φ0.7mm)

実施例3と7、比較例3と7

④直液直留方式万年筆

実施例4と8、比較例4と8

上記の仕様の組合せで各5本×4種の筆記具を作製して、下記各評価方法により、保存性(経時物性安定性)、滲み性、書き味の評価を行った。

これらの結果を下記表1に示す。

〔保存性評価（経時物性安定性評価）方法〕

試作インキに関してバルク経時 50°C、1ヶ月後、インキ物性安定性を下記評価基準で評価した。特に、顔料インキに関しては、顔料凝集・沈降に関しても評価した。

評価基準：

- ：経時物性変化なし
- ×：経時増粘傾向又は経時顔料沈降傾向あり

〔滲み性評価方法〕

各筆記具を用いて原稿用紙に「三菱鉛筆」と筆記し、下記評価基準にて評価した。

評価基準：

- ：滲みなし
- △：若干滲む
- ×：滲みが激しい

〔書き味評価方法〕

各筆記具を用いて原稿用紙に螺旋筆記・「三菱鉛筆」と筆記し、下記評価基準にて評価した。

評価基準：

- ：書き味良好
- △：「三菱鉛筆」筆記では書き味が重い
- ×：螺旋筆記・「三菱鉛筆」筆記ともに書き味がカリカリする

表 1

	インキの物性			評価		
	インキ pH	インキ表面 張力(mN/m)	インキ 粘度(mPas)	保存性	非滲み性	書き味
実施例 1	8.5	40.5	4.7	○	○	○
実施例 2	5.6	35.0	5.0	○	○	○
実施例 3	8.5	32.7	1080	○	○	○
実施例 4	8.5	39.0	3.5	○	○	○
実施例 5	8.5	40.0	4.2	○	○	○
実施例 6	5.6	33.5	4.8	○	○	○
実施例 7	8.5	32.5	975	○	○	○
実施例 8	8.5	38.7	3.1	○	○	○
比較例 1	8.5	41.5	4.3	○	×	△
比較例 2	5.6	35.4	4.5	○	△	×
比較例 3	8.5	33.0	853	×	○	○
比較例 4	8.5	39.7	3.0	○	×	△
比較例 5	8.5	41.5	4.3	○	×	△
比較例 6	5.6	35.4	4.5	○	△	×
比較例 7	8.5	32.9	920	×	○	○
比較例 8	8.5	37.7	3.3	×	×	○

上記表 1 の結果から明らかように、本発明の範囲となる実施例 1～8 は、本発明の範囲外となる比較例 1～8 に較べて、非滲み性、書き味及び物性的安定性に優れていることが判明した。